



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

纳米润滑材料与技术

周 峰 王晓波 刘维民 等 编著



科学出版社



纳米科学与技术

纳米润滑材料与技术

周 峰 王晓波 刘维民 等 编著

科学出版社
北 京

内 容 简 介

作者在多年从事纳米润滑材料与技术研究工作的基础上,并借鉴国内外相关研究成果,对纳米润滑材料与技术的研究和应用进行了较为系统的分析阐述。

全书共 8 章,分别介绍了纳米润滑材料与技术所涵盖的主要内容,纳米粒子在润滑油脂中的减摩抗磨原理和应用,几类纳米润滑薄膜如纳米陶瓷薄膜、纳米金属薄膜和纳米碳基薄膜,纳米材料在聚合物复合材料中的应用,纳米晶化的陶瓷、金属和金属间化合物材料,最后对纳米摩擦学和纳米仿生润滑材料进行了简要介绍。

本书适合摩擦学与润滑材料相关专业的研究生和教师、相关企业工程技术人员使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米润滑材料与技术 / 周峰等编著. —北京:科学出版社,2014. 3

(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

ISBN 978-7-03-039702-7

I. ①纳… II. ①周… III. ①纳米材料-自润滑材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 020429 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 杨 震 刘 冉 张 星 / 责任校对: 张怡君

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 黄华斌

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行

各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张: 21

字数: 420 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

摩擦学是研究相对运动的相互作用表面间的摩擦、润滑和磨损以及三者间相互关系的基础理论与实践的一门交叉学科。润滑是摩擦学研究的重要组成部分,是降低摩擦、减少磨损的最主要技术手段。利用合理的润滑可以实现节能降耗、减少排放、降低噪声、延长机械寿命等。2008 年中国工程院的调查报告显示,当年,在八个工业领域由于摩擦磨损造成的损失约占我国 GDP(国内生产总值)的 1.5%。而如果有效应用摩擦学研究成果,则可节省其中的三分之一左右。

纳米材料在润滑材料技术中的应用要早于纳米概念的提出。近三十年来,纳米科技快速发展,出现了许许多多的纳米材料、技术以及表征手段,发现了许多纳米效应。纳米科技的发展促进了纳米润滑科学与技术的进步,纳米润滑材料在摩擦学领域被提及的频率大幅增加。传统润滑材料与纳米科技相结合是对摩擦学领域的重要发展。

作者认为,纳米润滑材料的研究范畴主要包括两个方面的内容:一是纳米材料在润滑材料与技术中的研究及应用;二是纳米尺度的润滑研究,即从原子分子和纳米尺度探讨润滑机理,对比研究其与传统润滑规律的差异。

本书主要归纳总结了固体润滑国家重点实验室近年来在纳米润滑材料与技术方面的研究工作,涉及润滑材料的多个方面,包括纳米粒子在润滑油脂中的应用、纳米陶瓷薄膜、纳米金属薄膜、纳米碳膜、纳米材料/聚合物复合材料、纳米晶材料等,并对纳米摩擦学和仿生纳米润滑材料进行了简单介绍。在本书的编撰过程中,另外两部摩擦学相关书籍业已出版,包括薛群基、王立平等编著的《类金刚石碳基薄膜材料》(科学出版社),以及钱林茂、田煜、温诗铸编著的《纳米摩擦学》(科学出版社),能够帮助读者更好地了解碳基薄膜摩擦学和纳米摩擦学的研究进展。纳米材料可以在润滑油脂中作为添加剂,在摩擦对偶之间起到隔离、滚珠、修复等作用,从而具有良好的减摩抗磨作用;纳米陶瓷、金属、碳等多种薄膜,可以作为固体润滑抗磨涂层材料,以较低的成本和材料消耗发挥润滑防护作用;纳米材料在聚合物复合材料中、纳米晶相在高温合金材料和金属陶瓷材料中均可以起到增强增韧或自润滑作用;一直以来关于摩擦产生的根源知之较少,而近二三十年来,随着纳米表征技术的进步,人们从原子分子或纳米尺度上对这一问题有了更多的了解;自然界展示了非常神奇的摩擦现象,如关节的超低摩擦系数,其中生物纳米材料发挥了重要作用。以上内容在本书中均有相关论述。

本书共分为八章,由周峰提出构思和组织框架,并对全书进行了审定。固体润

滑国家重点实验室多位同事参与了本书的编写,其中第1章由周峰、胡海媛、蔡美荣编写,第2,3章由王晓波、赵改青、刘维民编写,第4章由刘旭庆、周峰编写,第5章由刘维民、石蕾、郝俊英编写,第6章由杨军、刘维民编写,第7章由魏强兵、周峰编写,第8章由周峰、刘建喜编写。此外李斌、林鹏等参与了书稿的校对。

本书汇报的大部分内容得到了科技部、国家自然科学基金委员会和中国科学院相关研究项目的支持,在此表示衷心的感谢!同时,作者也对所有参加编撰本书的同事及参与完成实验工作的全体人员和研究生表示感谢!

由于学识水平所限,书中难免存在疏漏和不足之处,敬请读者批评指正。

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米与纳米效应	3
1.2 纳米材料的摩擦学应用	7
1.3 纳米摩擦学	9
1.4 润滑材料分类	10
1.5 纳米润滑材料的表征	12
参考文献	17
第 2 章 纳米添加剂在润滑油中的应用	19
2.1 金属纳米颗粒作为润滑油添加剂	20
2.1.1 一元金属纳米颗粒	20
2.1.2 二元金属纳米颗粒	34
2.1.3 多元金属纳米颗粒	39
2.2 无机化合物纳米颗粒作为润滑油添加剂	42
2.2.1 氧化物纳米颗粒	42
2.2.2 硫化物纳米颗粒	45
2.2.3 稀土金属化合物纳米颗粒	47
2.2.4 硼酸盐纳米颗粒	50
2.2.5 杂多化合物纳米颗粒	52
2.2.6 碳酸盐纳米颗粒	52
2.3 金刚石纳米颗粒作为润滑油添加剂	54
2.4 富勒烯结构纳米颗粒作为润滑油添加剂	59
2.4.1 具有富勒烯结构的 MoS_2 纳米添加剂	59
2.4.2 富勒烯纳米添加剂	62
2.5 聚合物作为润滑油添加剂	68
2.6 机理	70
2.7 小结和展望	74
参考文献	75

第3章 纳米添加剂在润滑脂中的应用	81
3.1 纳米氧化物作为润滑脂添加剂	81
3.2 纳米金属作为润滑脂添加剂	86
3.3 纳米氟化物作为润滑脂添加剂	90
3.4 纳米硫化物作为润滑脂添加剂	98
3.5 纳米非晶合金作为润滑脂添加剂	103
3.6 纳米碳酸钙作为润滑脂添加剂	107
3.7 小结和展望	110
参考文献	111
第4章 聚合物纳米复合润滑材料	113
4.1 聚合物润滑材料的摩擦磨损原理	114
4.1.1 聚合物润滑材料的摩擦学理论	114
4.1.2 聚合物润滑材料的磨损机理	116
4.2 聚合物纳米复合润滑材料的种类	118
4.3 纤维增强聚合物复合材料摩擦磨损性能	135
4.3.1 织物材料的种类	136
4.3.2 纤维织物纳米复合润滑材料的制备工艺流程	137
4.3.3 纤维织物复合润滑材料的界面作用机理和填料	139
4.3.4 纤维复合纳米润滑材料	140
4.3.5 织物复合纳米润滑材料润滑机制	151
4.4 纳米填料的作用机理	152
4.4.1 纳米填料的作用	152
4.4.2 纳米填料的表面修饰对聚合物纳米复合材料的摩擦磨损性能影响	158
4.4.3 纳米填料对转移膜的影响	159
4.5 小结和展望	162
参考文献	163
第5章 纳米无机复合薄膜/涂层的摩擦学性能	169
5.1 溶胶-凝胶纳米陶瓷薄膜	169
5.1.1 溶胶-凝胶技术	170
5.1.2 溶胶-凝胶减摩抗磨薄膜/涂层	170
5.2 电沉积镀层	176
5.2.1 金属多层膜	176
5.2.2 金属基复合镀层	183
5.2.3 纳米晶镀层	189
5.3 有机/无机复合薄膜/涂层	194

5.3.1 溶胶-凝胶法	194
5.3.2 LB膜技术	195
5.3.3 基于化学吸附自组装成膜技术	197
5.3.4 静电沉积技术	200
5.4 碳基薄膜	203
5.4.1 结构与分类	205
5.4.2 制备技术	211
5.4.3 表征技术	214
5.4.4 薄膜性能与应用	218
5.5 小结和展望	220
参考文献	220
第6章 材料的纳米化与润滑抗磨	230
6.1 金属基纳米材料的摩擦磨损性能	230
6.1.1 力学性能对纳米金属材料摩擦学性能的影响	231
6.1.2 环境条件对纳米金属摩擦学性能的影响	234
6.1.3 晶粒尺寸对纳米金属材料摩擦学性能的影响	236
6.1.4 磨斑亚表层结构对金属材料摩擦学性能的影响	238
6.1.5 金属基纳米复合材料的摩擦学性能	239
6.2 陶瓷基纳米材料的摩擦磨损性能	241
6.2.1 纳米陶瓷的摩擦学性能	241
6.2.2 纳米复合陶瓷的摩擦学性能	242
6.2.3 陶瓷基纳米复合材料的摩擦学性能	245
6.3 小结和展望	248
参考文献	248
第7章 纳米仿生润滑材料	251
7.1 仿生关节润滑	251
7.1.1 人体关节摩擦学简介	251
7.1.2 人体天然关节润滑	251
7.1.3 仿生关节软骨	254
7.1.4 仿生关节滑液	262
7.2 仿生减阻	265
7.2.1 自然界典型动物的表皮减阻	265
7.2.2 人工仿生减阻	268
7.3 仿生自清洁材料	271
7.3.1 天然超疏水表面	271

7.3.2	超疏水表面的仿生构筑	274
7.3.3	超疏油及超双疏表面	275
7.3.4	仿生超疏水表面的实际应用	277
7.4	仿生黏附	279
7.4.1	脚掌微结构及其黏附机理	279
7.4.2	微结构仿生黏附	280
7.5	小结和展望	284
	参考文献	284
第8章	纳米摩擦学	290
8.1	纳米摩擦学研究的实验测试设备	291
8.1.1	扫描探针显微镜	291
8.1.2	表面力仪	294
8.2	纳米摩擦和薄膜润滑	296
8.3	表面黏附	305
8.4	纳米磨损与纳米加工	308
8.5	分子动力学模拟在纳米摩擦学中的应用	312
	参考文献	316
	索引	320

第 1 章 绪 论

摩擦学作为学科名词最早出现于 Jost 报告^[1]:“它是描述相对运动表面相互作用以及实践的科学与技术。”而摩擦学更广泛的定义是:研究做相对运动的物体的相互作用表面、类型及其机理,中介介质及环境所构成的系统的行为与摩擦及损伤控制的科学与技术。摩擦学研究的范围涉及摩擦、磨损和润滑。

摩擦是两个相互接触的物体,在外力作用下发生相互运动或具有相对运动趋势时,在接触面上发生阻碍相对运动的现象。摩擦有利也有害,但在多数情况下是不利的,这主要是由实际应用条件决定的。例如,机器运转时的摩擦可造成能量的无益损耗和机器寿命的缩短,并能降低机械效率。因此常用各种方法减少摩擦,如在机器中加润滑油等。但摩擦又是不可缺少的,如人的行走、汽车的行驶都必须依靠地面与脚或车轮的摩擦。在泥泞的道路上,因摩擦太小走路就很困难,且易滑倒,汽车的车轮也会出现空转,即车轮转动而车厢并不前进。所以,在某些情况下又必须设法增大摩擦,如在太滑的路上撒一些炉灰或沙土,在车轮上加挂防滑链等。润滑是摩擦学的一个重要方面,是降低摩擦、减少磨损的必要手段。如何在典型设备中正确使用润滑剂和润滑技术,降低摩擦,减少磨损,是大幅度提高机械效率、保证机械长期可靠地工作、节约能源的最主要的技术途径。

人类对摩擦现象的认识甚至早于人类文明的出现,如史前人类已知钻木取火。人类使用润滑剂的历史悠久,甚至可以追溯到有文字记载的史前文明时期。早在公元前 3500 年以前,动植物油脂就已被广泛用作润滑剂。在埃及的一座古墓中有一辆战车,在其车轮轴承中仍保存有一些早先使用的动物油脂。古埃及人在其不朽的建筑施工中也显示出,他们已清楚地懂得了摩擦的原理。在搬运一座大雕像时,有 172 个奴隶沿着木头轨道拖曳一座重约 60 吨的大雕像,其中有一人将液体不断地倒在轨道上,充当润滑剂,以减少拖曳雕像的摩擦力。公元前 1500 年,在我国就出现了带有辐条轮的战车,如图 1-1 所示。《诗经·邶风·泉水》已有“载脂载宣,还车言迈”的诗句,表明中国在春秋时期已较普遍地应用动物脂肪来润滑车轴。公元 3 世纪前后,我国应用石油作润滑剂,西晋张华所著的《博物志》中提到酒泉延寿和高奴有石油,并且用于“膏车及水碓甚佳”。直到 19 世纪,矿物油才取代动植物油成为主要的润滑材料。第二次世界大战以后,随着航空、航天和现代交通等新兴产业的发展,以矿物油脂为代表的传统润滑材料已难以满足日益复杂的苛刻工况条件下的机械润滑要求,从而诞生了多种类型的合成润滑油脂和以固体润滑材料为代表的非油脂特种润滑技术。但长久以来,摩擦学的研究进展缓慢,并没有形

成专门的学科,人们只是在实践中积累了诸多经验。

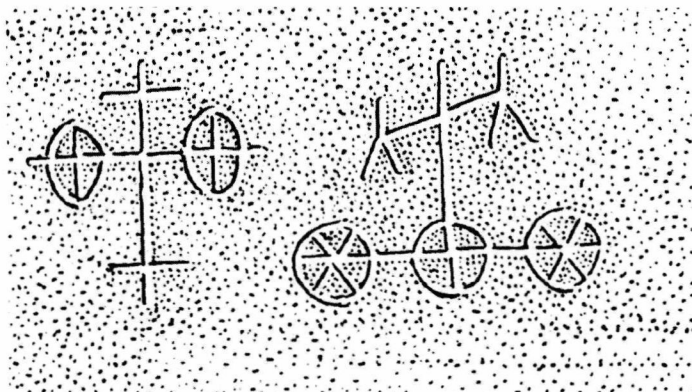


图 1-1 中国早期战车示意图

摩擦现象真正作为一门学问研究始于 15 世纪,意大利的列奥纳多·达·芬奇把摩擦学引入理论研究。1785 年,法国的库仑继前人的研究,用机械啮合概念解释干摩擦,提出摩擦理论。后来又有人提出分子吸引理论和静电力学理论。1687 年,牛顿流体力学原理奠定了液膜润滑研究的基础。英国的雷诺于 1886 年继前人观察到的流体动压现象,总结出流体动压润滑理论。20 世纪 50 年代普遍应用电子计算机之后,线接触弹性流体动压润滑的理论有所突破。1935 年,英国的鲍登等开始用材料黏着概念研究干摩擦。1950 年,鲍登提出了黏着理论。对磨损的研究开展较晚,50 年代提出黏着理论后,60 年代在相继研制出各种表面分析仪器的基础上,磨损研究才得以迅速开展。至此,综合研究摩擦、润滑和磨损相互关系的条件已初步具备,摩擦学这一新的发展中的学科逐渐形成。

我国摩擦学研究随着新中国工业化的进程迅速发展。先后建成了清华大学摩擦学国家重点实验室和中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,以及多个省部级摩擦学实验室等研究平台,到目前为止,形成了一支大约 5000 人的国际上最大的摩擦学研究团队。薛群基院士获得 2011 年度国际摩擦学金奖,这是首位华人获此殊荣,标志着我国在润滑材料领域的研究地位获得了国际认可。郑林庆教授自 1956 年起在国内率先开展摩擦学研究与教学工作,培养了包括我国第一位机械学博士等在内的大批机械设计与摩擦学的专门人才,是我国摩擦学研究的创始人与奠基者之一。陈绍澧研究员是我国著名的物理化学家、润滑材料专家。他率先在中国开展了润滑油脂微结构、胶体稳定性和化学性能的研究,提出了许多新概念、新观点,是中国润滑化学、润滑剂作用机理和应用研究的开拓者之一。党鸿辛院士带头开展固体润滑作用及固体润滑剂的基础和应用研究,创建了固体润滑研究基地,为中国固体润滑材料的研究和应用以及解决宇航等高新技术领域

中的关键技术奠定了基础。赵源研究员从事摩擦学理论研究,组建了武汉材料保护研究所摩擦学研究室和中国机械工业摩擦磨损测试基地,他致力于摩擦学基础试验方法研究和工程应用研究,并且取得了较突出的成就,为我国摩擦学的早期普及和发展做出了重要的贡献。徐滨士院士是我国军事装备维修专家,我国表面工程和再制造工程学科的主要倡导者和开拓者之一。温诗铸院士长期从事润滑理论、摩擦磨损机理与控制等方面的研究,提出了以完备数值解为基础的弹流润滑理论,建立了工程中有关弹流润滑问题的设计方法,导出了普适性最高的润滑方程,提出了以纳米膜厚为特征的薄膜润滑状态,从理论与实验上论证了纳米润滑状态的形成机理与形特征,提出了弹流润滑、薄膜润滑、边界润滑三者转化的关系及状态判别准则,并在纳米尺度上揭示出材料的微摩擦磨损特性。

中国工程院的调查报告显示,2006年在8个工业领域由于摩擦磨损造成的损失占我国GDP(国内生产总值)的1.5%左右,约合9500亿元人民币。如果有效应用摩擦学研究成果,可节省其中的三分之一。当前世界面临节能减排的强烈需求,摩擦学研究,特别是润滑材料的研究将为实现节能减排做出突出贡献。

随着纳米科技的发展及先进表征手段的成功研制,纳米材料的许多特殊性质逐渐展现出来,这引起了众多领域科研人员的广泛兴趣。其中纳米材料在摩擦学领域得到了广泛应用,包括纳米润滑材料和纳米尺度润滑。其中纳米润滑材料在润滑材料设计中应用广泛,包括纳米分散材料、纳米薄膜、纳米增强材料等;纳米尺度润滑是在原子、分子尺度上研究界面间的微摩擦、微接触性质、润滑特征、黏着现象、纳米损伤及其对策的科学,与传统润滑技术有较大区别,在信息技术等领域有重要意义。

润滑防护材料与技术是实现节能减排、低碳循环经济的重要手段。本书全面介绍纳米润滑材料的研究成果、现状与对未来发展的预测,包括基础研究成果与工业应用,从纳米润滑材料与纳米尺度润滑两个层次展开,系统阐述纳米润滑材料的优势与应用领域。与国内外出版的纳米润滑材料书籍相比,本书设计更加全面、系统,主要内容包括纳米粒子作为润滑油添加剂,纳米材料与润滑脂,纳米有机薄膜与纳米摩擦学,纳米无机复合薄膜,纳米复合润滑抗磨材料,仿生润滑材料,材料的纳米化与润滑抗磨及纳米润滑材料的工业化。

1.1 纳米与纳米效应

随着人类对客观世界的深入探索,介于宏观与微观之间的某个尺度范围内的物质引起了人们极大的研究兴趣。在这一尺度范围内,电子的德布罗意波长与体系的特征尺寸相当,使得固体中的电子态、元激发和各种相互作用过程表现出与三维块体体系截然不同的性质,如量子化效应、非定域量子相干、量子涨落与混沌、多

体相关效应、非线性效应、小尺寸效应、表面效应、库仑堵塞与量子隧穿等^[2]。同时,这一尺度范围的物质在化学、生物学、电子学、力学等许多方面也表现出非常奇特的性质,这就使人们在理论和实验上都有了广阔的研究空间,并取得了一系列丰富的成果,产生了一个崭新的科技领域,这就是诞生于 20 世纪 90 年代的纳米科学技术。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术会议,与会者正式提出了纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米机械学等概念,并决定正式发行《纳米结构材料》、《纳米生物材料》和《纳米技术》等学术刊物,这是纳米材料和纳米科技发展的一个重要里程碑,从此纳米材料和纳米科技正式登上了科学技术的舞台,形成了全球性的“纳米热”,正式宣布纳米材料科学成为材料科学的一个新分支^[3]。

纳米材料是一种典型的介观系统^[2],由多原子或分子构成、结晶粒度为纳米级(1~100 nm)的具有全新结构的材料,即三维空间尺寸至少有一维处于纳米数量级,如果按维数,纳米材料的基本单元可以分为三类:①零维纳米材料,指三维空间均在纳米尺度,如纳米颗粒、原子团簇等;②一维纳米材料,指在三维空间中有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等;③二维纳米材料,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜和超晶格等。具体分类情况可参见表 1-1。纳米材料真正成为材料科学研究的热点领域是在 20 世纪 80 年代中期以后,纵观其发展历程,主要可以分为三个阶段:第一阶段(1990 年以前)的研究热点为单相纳米材料的制备和表征,主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估及表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能;第二阶段(1990~1994 年),人们关注的热点是纳米材料特异性能的挖掘以及复合材料的设计研究,利用纳米材料已挖掘出来的奇特的物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料,通常采用纳米微粒与纳米微粒的复合,纳米微粒与常规块体的复合;第三阶段(1994 年至今)的研究重点在于有序阵列、超结构材料的合理制备,主要是以纳米颗粒以及它们组成的纳米线和纳米管为基本单元,在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜镶嵌体系等。前两个阶段属于纳米技术的起步阶段,纳米材料的制备还具有一定随意性,而第三阶段则是根据人们的设想与意愿,去设计、组装和制备新的材料体系,更有针对性地利用纳米技术实现人们所希望的特性。

目前,纳米材料已成为化学、物理学、材料科学、生物学、医学等多学科交叉研究的热点,逐渐形成了纳米化学、纳米物理学、纳米材料科学和纳米电子学等分支领域。纳米科学和技术是在纳米尺度内,利用它的特殊性能,研究其物质运动的新现象、新规律,并通过传输、转变和化学反应的控制来创造新的材料和器件。纳米科学与技术被认为是 21 世纪的三大科技之一^[5]。

表 1-1 纳米材料的分类^[4]

分类	实例	应用
纳米粉(颗粒)	各种金属、金属氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等的纳米微粉或纳米颗粒	磁流体、吸波隐身材料、高效催化剂等
纳米纤维	纳米碳管, SiC、GaN、GaAs、InAs 等纳米线, 同轴纳米电缆等	微导线、微光纤材料, 纳米电子技术等
纳米膜	SnO ₂ 、金刚石、CuInSe ₂ 等纳米膜	传感器、超微过滤、高密度记录、光敏超导等
纳米块体	纳米 Fe 多晶、纳米铜、TiO ₂ 纳米陶瓷、ZrO ₂ 纳米陶瓷等	高强度材料、智能金属等
纳米复合材料	MoSi ₂ /SiC、Al-Mn-La、堇青石-ZrO ₂ 、尼龙-蒙脱土等金属间化合物、复合陶瓷、无机-有机杂化材料、插层材料等	特种防护层、特种陶瓷、生物传导材料、分子器件等
纳米结构	团簇、人造原子、纳米自组装体系等	“纳米镊子”、“纳米马达”等纳米超微器件设计

由于纳米体系在维度上的限制, 固体中的电子态、元激发和各种相互作用过程表现出与宏观物体完全不同的性质, 如量子化效应、非定域量子相干等。通常大晶体的连续能带分裂成接近分子轨道的能级, 纳米晶粒中的原子排列已不能看作无限长程有序, 高浓度晶界及晶界原子的特殊结构、粒子的小尺寸效应、表面效应及量子尺寸效应等^[3]导致材料的力学性能、磁性、介电性、超导性、光学乃至热力学性能发生改变, 使之具有常规材料不具备的特殊性能。

1. 表面效应

纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变化而急剧增大, 从而引起材料性质的变化。以球形的 CdSe 纳米晶为例^[6], 随着粒径的减小, 其表面原子数急剧增加。由于纳米粒子表面原子数增多, 表面原子配位数不足和高的表面能, 使这些原子易与其他原子相结合而稳定下来, 故具有很高的化学活性, 导致纳米粒子表面原子输运和构型的变化, 同时引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化, 对纳米粒子的光学、电学以及非线性光学性质等都具有重要的影响。众所周知, 材料的比表面积、表面能与材料的大小成反比。粒子直径减小到纳米级, 不仅引起表面原子数的迅速增加, 而且纳米粒子的比表面积、表面能都会迅速增加。这主要是因为处于表面的原子数较多, 表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同。表面原子周围缺少相邻的原子, 有许多悬空键, 具有不饱和性质, 易与其他原子相结合而稳定下来, 故具有很大的化学活性, 晶体微粒化伴有这